

**Leitura do exame:** Os estudantes terão 15 minutos para ler esse caderno de exame antes de iniciá-lo. **Não escreva ou calcule durante esse período, senão VOCÊ será eliminado.** A versão oficial em inglês desse exame está disponível para consulta caso necessite dirimir qualquer dúvida.

# Exame Teórico

"Bonding the World with Chemistry"

49<sup>th</sup> INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD

Nakhon Pathom, THAILAND



## Instruções Gerais

- Páginas:** Esse caderno de exame teórico contém 54 páginas. Há um total de 11 problemas.
- Leitura do Exame:** Os estudantes terão 15 minutos para ler esse exame antes de iniciá-lo. **Não escreva ou calcule durante esse período, senão VOCÊ será eliminado.** A versão oficial em inglês desse exame está disponível para consulta caso necessite dirimir qualquer dúvida.
- Tempo de Exame:** Os estudantes terão um total de 5 horas para finalizar o exame.
- Início/fim:** Os estudantes podem começar assim que o comando “**Start**” for dado e devem parar imediatamente quando o comando “**Stop**” for anunciado.
  - O fato de não parar o exame após 1 minuto ou mais após o comando “**Stop**” ser anunciado levará à anulação de seu exame teórico.
  - Depois do comando “**Stop**” ser dado, coloque seu caderno de problemas de volta em seu envelope de exame e aguarde em sua cadeira. O Supervisor do Exame irá recolher seu envelope de exame.
- Folhas de resposta:** Todos os resultados e respostas devem estar escritos claramente no local apropriado do exame para avaliação. Somente respostas em caneta serão avaliadas.
  - Use somente as canetas fornecidas para você.
  - Você pode utilizar o verso de cada folha como rascunho. Elas não serão avaliadas.
- Calculadora:** Para qualquer cálculo, use somente a calculadora fornecida pela 49ª IChO.
- Necessidade de Assistência:** Se você precisar de ajuda (por exemplo, mais lanche ou bebidas, ou ir ao banheiro), agite a bandeira laranja da IChO disponível em sua mesa.

**Tabela de Questões**

<b>Problema No.</b>	<b>Título</b>	<b>Pág.</b>	<b>% da Nota Final</b>
1	Produção de propeno usando catálise heterogênea	5	6%
2	Efeito cinético isotópico (KIE) e Energia vibracional do ponto-zero (ZPE)	9	6%
3	Termodinâmica de reações químicas	15	6%
4	Eletroquímica	19	5%
5	Fosfatos e silicatos no solo	25	5%
6	Ferro	30	6%
7	Puzzles de estruturas químicas	35	6%
8	Superfície da sílica	41	5%
9	Rumo ao desconhecido	45	6%
10	Síntese total de alcaloides	48	7%
11	Torção ( <i>twist</i> ) & quiralidade	53	2%

**Problema 1**

6% da nota final

Problema 1 6%	A			B	C	Total
	A1	A2	A3			
Pontuação máxima	4	1	2	7	6	20
Pontuação obtida						

**Problema 1: Produção de propeno usando catálise heterogênea**

Propeno ou propileno é um dos mais valiosos reagentes para a indústria petroquímica na Tailândia e ao redor do mundo. Um bom exemplo de uso comercial do propeno é para a produção do polipropileno (PP).

**Parte A**

O propeno pode ser sintetizado via desidrogenação direta do propano na presença de um catalisador heterogêneo. Contudo, tal reação não é economicamente viável devido à natureza da própria reação. Forneça uma explicação concisa para cada uma das questões abaixo.

Informações adicionais:  $H_{\text{ligação}}(\text{C}=\text{C}) = 1,77H_{\text{ligação}}(\text{C}-\text{C})$ ,  $H_{\text{ligação}}(\text{H}-\text{H}) = 1,05H_{\text{ligação}}(\text{C}-\text{H})$ , e  $H_{\text{ligação}}(\text{C}-\text{H}) = 1,19H_{\text{ligação}}(\text{C}-\text{C})$ , onde  $H_{\text{ligação}}$  significa a entalpia média de ligação da ligação química indicada.

**1-A1)** Qual é a variação de entalpia da desidrogenação direta do propano? Mostre seus cálculos e expresse sua resposta em termos de  $H_{\text{ligação}}(\text{C}-\text{C})$ .

**Cálculos:**

**1-A2)** É difícil aumentar a quantidade de propano pelo aumento da pressão mantendo a temperatura constante. Qual lei ou princípio melhor explica este fenômeno? Selecione sua resposta marcando “✓” em **um** dos círculos.

- Lei de Boyle
- Lei de Charles
- Lei de Dalton
- Lei de Raoult
- Princípio de Le Chatelier

**1-A3)** Inicialmente, o sistema está em equilíbrio. Consistente com a questão **1-A1**, qual(ais) conjunto(s) de sinais para as seguintes variáveis termodinâmicas do sistema para a desidrogenação direta do propano está(ão) correto(s)? Selecione sua(s) resposta(s) marcando “✓” no(s) círculo(s).

- |                       | $\Delta H$                     | $\Delta S$ | $\Delta G$ | $T^*$      |
|-----------------------|--------------------------------|------------|------------|------------|
| <input type="radio"/> | -                              | +          | +          | mais baixa |
| <input type="radio"/> | -                              | +          | -          | mais alta  |
| <input type="radio"/> | -                              | -          | +          | mais baixa |
| <input type="radio"/> | -                              | -          | -          | mais alta  |
| <input type="radio"/> | +                              | +          | +          | mais baixa |
| <input type="radio"/> | +                              | +          | -          | mais alta  |
| <input type="radio"/> | +                              | -          | +          | mais baixa |
| <input type="radio"/> | +                              | -          | -          | mais alta  |
| <input type="radio"/> | Nenhuma das acima está correta |            |            |            |

\* Relativo à temperatura inicial na mesma pressão parcial.

**Parte B**

Uma melhor reação para produzir grandes quantidades de propeno é a *desidrogenação oxidativa (ODH)* usando um catalisador sólido, como óxidos de vanádio, sob gás oxigênio molecular. Embora este tipo de reação ainda estar em intenso desenvolvimento de pesquisa, provavelmente no futuro ela irá ser mais importante em escala industrial do que a desidrogenação direta.

**1-B)** A velocidade global do consumo do propano na reação é  $r_{C_3H_8} = \frac{I}{\left( \frac{p^\circ}{k_{red} p_{C_3H_8}} + \frac{p^\circ}{k_{ox} p_{O_2}} \right)}$ ,

onde  $k_{red}$  e  $k_{ox}$  são as constantes de velocidade para a redução do catalisador de óxido metálico pelo propano e para a oxidação do catalisador pelo oxigênio molecular, respectivamente, e  $p^\circ$  é a pressão padrão de 1 bar. Alguns experimentos mostraram que a velocidade de oxidação do catalisador é 100.000 vezes mais rápida do que a velocidade de oxidação do propano. A lei de

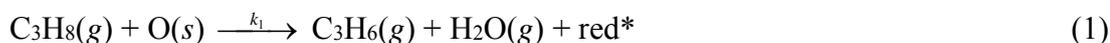
velocidade experimental é  $r_{C_3H_8} = k_{obs} \frac{p_{C_3H_8}}{p^\circ}$  a 600K, na qual  $k_{obs}$  é a constante de velocidade

observada ( $0,062 \text{ mol s}^{-1}$ ). Se o reator contendo o catalisador for continuamente abastecido com propano e oxigênio a uma pressão total de 1 bar, determine o valor de  $k_{red}$  e  $k_{ox}$  quando a pressão parcial do propano for 0,10 bar. Considere que a pressão parcial do propeno é desprezível.

**Cálculos:**

**Parte C**

O catalisador de óxido metálico contém átomos de oxigênio na sua superfície que servem como sítios ativos para a ODH. Chamando de red\* os sítios reduzidos e de O(s) os átomos de oxigênio na superfície do catalisador, um dos mecanismos propostos para a ODH na presença do catalisador pode ser escrito como:



Dado que  $\beta = \frac{\text{número de sítios reduzidos}}{\text{número total de sítios ativos}}$ , as leis de velocidade para as 3 etapas acima são:

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} (1 - \beta),$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta),$$

$$\text{e } r_3 = k_3 p_{\text{O}_2} \beta.$$

**1-C)** Considerando que a quantidade de átomos de oxigênio na superfície permanece constante em todo o decorrer da reação, calcule  $\beta$  em função de  $k_1, k_2, k_3, p_{\text{C}_3\text{H}_8}, p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ , e  $p_{\text{O}_2}$ .

**Cálculos:**

**Problema 2**

6% da nota final

Problema 2 6%	A								Total
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	
Pontuação máxima	2	2	7	3	3	1	5	1	24
Pontuação obtida									

**Problema 2: Efeito cinético isotópico (KIE) e Energia vibracional do ponto zero (ZPE)****Cálculos do ZPE e KIE**

O efeito cinético isotópico (KIE) é um fenômeno associado a uma mudança na constante de velocidade da reação quando um dos átomos é substituído pelo seu isótopo. KIE pode ser usado para confirmar se uma determinada ligação com hidrogênio é quebrada na reação. O modelo do oscilador harmônico é usado para estimar a diferença na velocidade entre as ativações envolvendo ligações C–H e C–D ( $D = {}^2_1H$ ).

A frequência vibracional ( $\nu$ ) representada pelo modelo do oscilador harmônico é:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

onde  $k$  é a constante de força e  $\mu$  é a massa reduzida.

As energias vibracionais da molécula são dadas por:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h \nu$$

onde  $n$  é o número quântico vibracional com os valores permitidos de 0, 1, 2, ... O menor nível energético vibracional ( $E_n$  com  $n = 0$ ) é chamado de **energia vibracional do ponto zero (ZPE)**.

**2-A1)** Calcule a massa reduzida do C–H ( $\mu_{CH}$ ) e C–D ( $\mu_{CD}$ ) em unidades de massa atômica. Considere que a massa do deutério é o dobro da massa do hidrogênio.

**Cálculos:**

[Se você não conseguiu calcular os valores para  $\mu_{CH}$  e  $\mu_{CD}$  em **2-A1**, use  $\mu_{CH} = 1,008$  e  $\mu_{CD} = 2,016$  para as partes subsequentes desta questão. Note que os valores dados não são necessariamente próximos dos valores corretos.]

**2-A2)** Dado que a constante de força ( $k$ ) para o estiramento C–H é o mesmo daquela para o estiramento C–D e a frequência do estiramento C–H é  $2900\text{ cm}^{-1}$ , encontre a frequência de estiramento C–D (em  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Cálculos:**

**2-A3)** De acordo com as frequências de estiramento do C–H e do C–D na questão **2-A2)**, calcule a energia vibracional do ponto zero (ZPE) do estiramento do C–H e do C–D em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

**Cálculos:**

[Se você não conseguiu calcular os valores para ZPE em **2-A3)**, use  $ZPE_{\text{CH}} = 7,23 \text{ kJ/mol}$  e  $ZPE_{\text{CD}} = 2,15 \text{ kJ/mol}$  para as partes subsequentes desta questão. Note que os valores dados não são necessariamente próximos dos valores corretos.]

### **Efeito cinético isotópico (KIE)**

Devido às diferenças nas energias vibracionais do ponto zero, espera-se que um composto protonado e seu correspondente composto deuterado reajam a diferentes velocidades.

Para as reações de dissociação das ligações C–H e C–D, as energias de ambos os estados de transição e de ambos os produtos são idênticas. Assim, o efeito isotópico é controlado pela diferença das ZPE's das ligações C–H e C–D.

**2-A4)** Calcule a diferença nas energias de dissociação de ligação (BDE) entre a ligação C–D e a ligação C–H ( $BDE_{CD} - BDE_{CH}$ ) em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

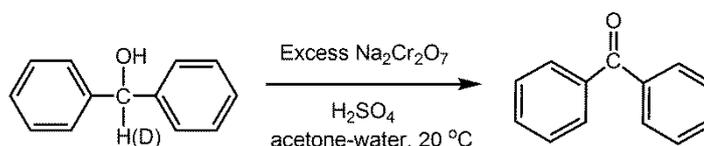
**Cálculos:**

**2-A5)** Considere que a energia de ativação ( $E_a$ ) para a clivagem das ligações C–H/C–D é aproximadamente igual à energia de dissociação da ligação e que o fator pré-exponencial de Arrhenius é o mesmo para a clivagem das ligações C–H/C–D. Encontre a relação entre as constantes de velocidade para as clivagens das ligações C–H/C–D ( $k_{CH}/k_{CD}$ ) a  $25^\circ\text{C}$ .

**Cálculos:**

### Usando KIE para estudar mecanismo de reação

A oxidação do difenilmetanol não-deuterado e do difenilmetanol deuterado usando um excesso de ácido crômico foi estudada.



2-A6) Considere  $C_0$  a concentração inicial do difenilmetanol não-deuterado ou difenilmetanol deuterado e  $C_t$  sua concentração no tempo  $t$ . O experimento produziu dois gráficos (Figura 2a e Figura 2b), a partir dos quais as constantes de velocidade de 1ª ordem podem ser determinadas.

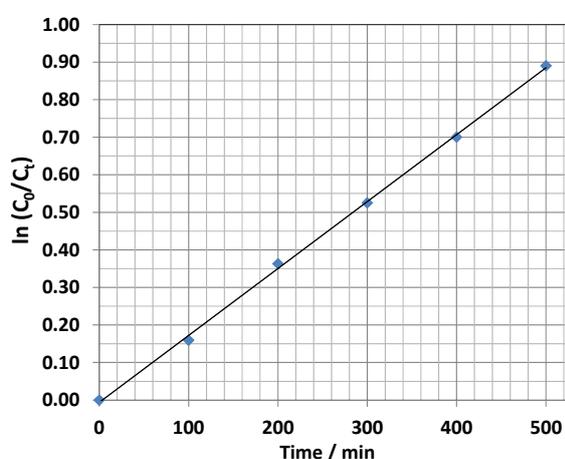


Figura 2a

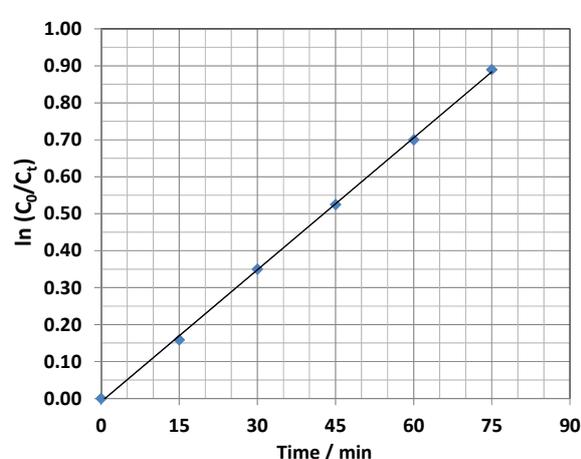


Figura 2b

Qual gráfico corresponde à oxidação do difenilmetanol não-deuterado e qual corresponde à oxidação do difenilmetanol deuterado?

Para cada opção, selecione sua resposta marcando “✓” em **um** dos círculos.

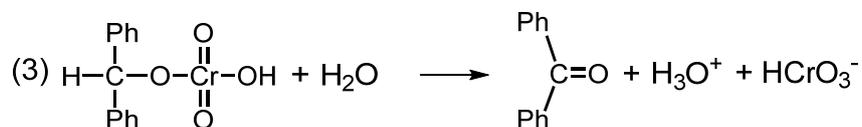
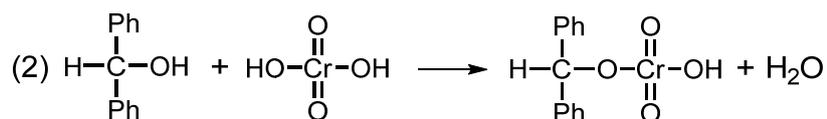
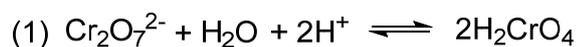
A oxidação do difenilmetanol não-deuterado:  Figura 2a  Figura 2b

A oxidação do difenilmetanol deuterado:  Figura 2a  Figura 2b

**2-A7)** Determine  $k_{CH}$  e  $k_{CD}$  (em  $\text{min}^{-1}$ ) e a razão  $k_{CH}/k_{CD}$  para esta reação a partir dos gráficos dados na questão **2-A6**.

**Cálculos:**

**2-A8)** O mecanismo foi proposto como se segue:



A partir das informações em **2-A6** e **2-A7**, qual é a etapa determinante da lei de velocidade?

Selecione sua resposta marcando “✓” em **um** dos círculos.

- Etapa (1)  
 Etapa (2)  
 Etapa (3)

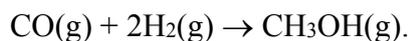
**Problema 3**

6% da nota final

Problema 3 6%	A			B	Total
	A1	A2	A3		
Pontuação máxima	7	3	8	6	24
Pontuação obtida					

**Problema 3: Termodinâmica de reações químicas****Parte A**

Metanol é produzido comercialmente usando uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio sobre um catalisador de óxido de zinco / óxido de cobre.



A entalpia padrão de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ) e a entropia absoluta ( $S^\circ$ ) para cada um dos três gases na temperatura ambiente (298K) e na pressão padrão de 1 bar são dadas abaixo:

Gás	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
CO(g)	-111	198
H <sub>2</sub> (g)	0	131
CH <sub>3</sub> OH(g)	-201	240

**3-A1)** Calcule  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ , e  $K_p$  para a reação a 298 K.

**Cálculos:**

$$\Delta H^\circ = \dots\dots\dots \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = \dots\dots\dots \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \dots\dots\dots \text{ kJ}$$

$$K_p = \dots\dots\dots$$

Se você não conseguiu calcular o  $K_p$  a 298 K na questão **3-A1)**, use  $K_p = 9 \times 10^5$  para os próximos cálculos.

**3-A2)** Um reator comercial é operado na temperatura de 600 K. Calcule o valor de  $K_p$  nesta temperatura, assumindo que  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  são independentes da temperatura.

**Cálculos:**

$K_p$  = .....

Se você não conseguiu calcular o  $K_p$  a 600 K na questão **3-A2)**, use  $K_p = 1,0 \times 10^{-2}$  para os próximos cálculos.

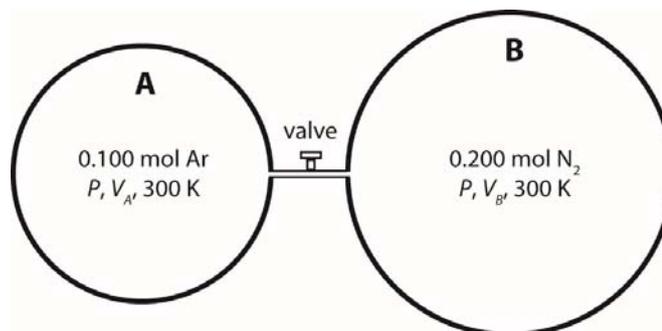
**3-A3)** A produção industrial do metanol é baseada no fluxo de gás constituído de 2,00 moles de H<sub>2</sub> para cada mol de CO dentro do reator. A fração molar do metanol no gás de exaustão a partir do reator foi encontrada como sendo 0,18. Considerando que o equilíbrio foi atingido, qual é a pressão total no reator a uma temperatura de 600 K?

*Cálculos:*

Pressão total = ..... bar.

**Parte B**

**3-B)** Considere o seguinte sistema fechado mantido a 300 K. O sistema é formado por 2 compartimentos, separados por uma válvula fechada, a qual possui volume desprezível. Na mesma pressão  $P$ , o compartimento A e o compartimento B contém 0,100 mol de gás argônio e 0,200 mol de gás nitrogênio, respectivamente. Os volumes dos dois compartimentos,  $V_A$  e  $V_B$ , são selecionados de tal forma que os gases se comportem como gases ideais.



Após a válvula ter sido aberta lentamente, o sistema alcançou o equilíbrio. Considere que os dois gases formam uma mistura gasosa ideal. Calcule a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , a 300 K.

Cálculos:

$$\Delta G = \dots\dots\dots J$$

**Problema 4**

5% da nota final

Problema 4 5%	A				Total
	A1	A2	A3	A4	
Pontuação máxima	4	1	5	6	16
Pontuação obtida					

**Problema 4: Eletroquímica****Parte A. Célula Galvânica**

Este experimento foi feito a 30,00°C. A célula eletroquímica é composta de uma semicélula de hidrogênio  $[\text{Pt}(s)|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})]$  contendo um eletrodo de platina metálica imerso em uma solução tampão sob uma certa pressão de gás hidrogênio. Esta semicélula de hidrogênio foi conectada a uma semicélula de uma barra do metal (**M**) mergulhada em uma solução de  $\text{M}^{2+}(\text{aq})$  de concentração desconhecida. As duas semicélulas foram conectadas *via* uma ponte salina como mostrado na Figura 1.

Nota: Os potenciais padrão de redução são dados na Tabela 1.

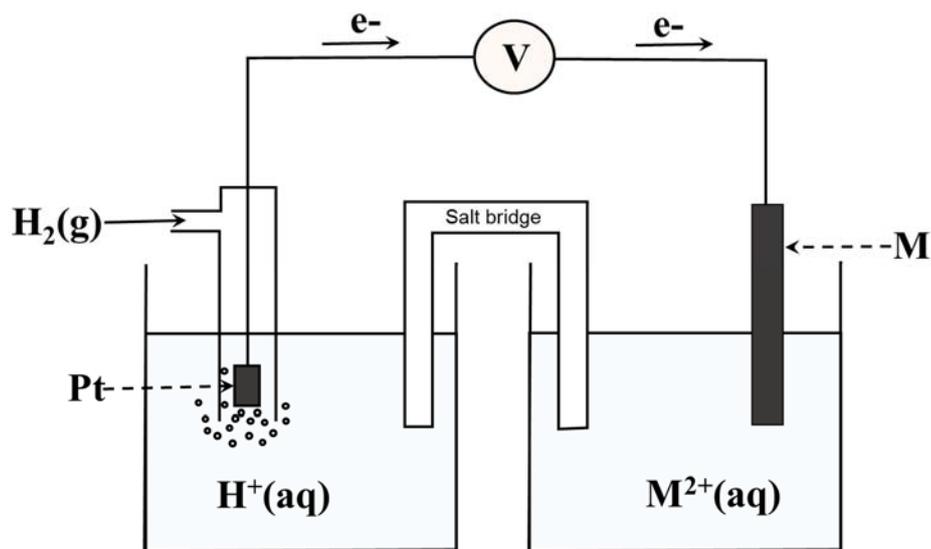


Figura 1 A célula galvânica

Tabela 1. Potenciais padrão de redução (intervalo de 298-308 K)

Semirreação	E° (V)
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2,912
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2,899
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,868
$\text{Er}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Er}(\text{s})$	-2,000
$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}(\text{s})$	-1,630
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,185
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{V}(\text{s})$	-1,175
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,913
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,403
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,280
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,257
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,138
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,126
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,151
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,153
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ge}(\text{s})$	+0,240
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,337
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Tc}(\text{s})$	+0,400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ru}(\text{s})$	+0,455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0,851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0,920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1,180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2,010

**4-A1)** Se o quociente reacional ( $Q$ ) para toda a célula galvânica for igual a  $2,18 \times 10^{-4}$  a  $30,00^\circ\text{C}$ , a força eletromotriz será  $+0,450$  V. Calcule o valor do potencial padrão de redução ( $E^\circ$ ) e identifique o metal “**M**”.

Nota:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

### Cálculos

O potencial padrão do **M** é .....V  
(Responda com 3 dígitos após a vírgula)

Portanto, o metal “**M**” é .....

**4-A2)** Escreva a equação balanceada para a reação redox espontânea da célula galvânica.

**4-A3)** A concentração desconhecida da solução de  $M^{2+}(aq)$  na célula (Figura 1) pode ser analisada por titulação iodométrica. Uma alíquota de  $25,00\text{ cm}^3$  da solução de  $M^{2+}(aq)$  foi adicionada a um Erlenmeyer e um excesso de KI foi adicionado. Um volume de  $25,05\text{ cm}^3$  de uma solução de tiosulfato de sódio  $0,800\text{ mol dm}^{-3}$  foi necessário para alcançar o ponto de equivalência. Escreva todas as reações associadas a essa titulação e calcule a concentração da solução de  $M^{2+}(aq)$ .

**Cálculos**

A concentração da solução de  $M^{2+}(aq)$  é..... $\text{mol dm}^{-3}$

(responda com 3 dígitos após a vírgula)

Se você não conseguiu encontrar a resposta, você pode usar  $0,950\text{ mol dm}^{-3}$  como a concentração do  $M^{2+}$  para os próximos cálculos.

**4-A4)** Na Figura 1, se a semicélula de hidrogênio estiver sob uma pressão de gás hidrogênio de 0,360 bar e o eletrodo de platina estiver imerso em 500 cm<sup>3</sup> de uma solução tampão contendo 0,050 mol de ácido láctico (HC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>) e 0,025 mol de lactato de sódio (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Na), a força eletromotriz da célula galvânica medida será +0,534 V. Calcule o pH da solução tampão e a constante de dissociação ( $K_a$ ) do ácido láctico a 30,00°C.

**Cálculo do pH da solução tampão**

O pH da solução tampão é .....

(responda com 2 dígitos após a vírgula)

Se você não conseguiu achar a resposta, você pode usar 3,46 como o pH do tampão para os próximos cálculos.

**Cálculos da constante de dissociação ( $K_a$ ) do ácido láctico**

A constante de dissociação do ácido láctico é .....

**Problema 5**

5% da nota final

Problema 5 5%	A		B	C		D	Total
	A1	A2		C1	C2		
Pontuação máxima	1	1	3	1	2	2	10
Pontuação obtida							

**Problema 5: Fosfatos e silicatos no solo**

A distribuição e a mobilidade de fósforo no solo são normalmente estudadas por extração sequencial. Extração sequencial é conduzida com o uso de reagentes ácidos ou básicos para fracionar fosfato inorgânico no solo. Uma amostra de solo foi então extraída e analisada como a seguir:

**Parte A. Determinação do fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e silicato ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) totais**

Uma amostra de 5,00 g de solo é digerida (solubilizada) para fornecer um volume final de 50,0  $\text{cm}^3$ , solubilizando todo o fósforo e o silício. O extrato é analisado em relação às concentrações de fósforo e silício. As concentrações de fósforo e silício encontradas foram 5,16  $\text{mg dm}^{-3}$  e 5,35  $\text{mg dm}^{-3}$ , respectivamente.

5-A1) Determine a massa de  $\text{PO}_4^{3-}$  em mg por 1,00 g de solo.

**Cálculos**

$\therefore$  1 g de solo contém  $\text{PO}_4^{3-}$  = \_\_\_\_\_ mg (resposta com 3 dígitos após a vírgula)

5-A2) Determine a massa de  $\text{SiO}_4^{4-}$  em mg por 1,00 g de solo.

**Cálculos**

$\therefore$  1 g de solo contém  $\text{SiO}_4^{4-}$  = \_\_\_\_\_ mg (resposta com 3 dígitos após a vírgula)

**Parte B. Determinação de  $\text{PO}_4^{3-}$  disponível em extrato ácido**

Fosfato pode ser analisado usando o método do azul de molibdênio. Um mol de fosfato é convertido em 1 mol do composto azul de molibdênio. Esse método é usado para a determinação de fosfato em extrato ácido. A absorvância (A) e a transmitância (T) são medidas em 800 nm. A absorvância molar do composto azul de molibdênio é  $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e todas as medidas foram realizadas em uma cubeta de 1,00 cm de caminho óptico.

A transmitância e a absorvância são fornecidas pelas equações seguintes:

$$T = I / I_0$$

$$A = \log (I_0 / I)$$

onde I é a intensidade da luz transmitida e  $I_0$  é a intensidade da luz incidente.

**5-B1)** Quando uma amostra contendo altas concentrações de fosfato é analisada, uma solução de referência do composto azul de molibdênio a  $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  é usada para ajustar o zero de absorvância. A transmitância da solução-amostra analisada foi encontrada como sendo 0,55. Calcule a concentração de fosfato (em  $\text{mol dm}^{-3}$ ) na amostra.

**Cálculos**

∴ concentração de fosfato na amostra desconhecida = \_\_\_\_\_  $\text{mol dm}^{-3}$

**Parte C. Determinação de  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SiO}_4^{4-}$  em extrato alcalino**

Ambos os íons fosfato e silicato podem reagir com molibdato em solução alcalina, produzindo o fosfomolibdato amarelo e o silicamolibdato amarelo. Reduções posteriores com ácido ascórbico produzem os compostos de azul de molibdênio de cor intensa. Ambos os complexos exibem absorção máxima em 800 nm. A adição de ácido tartárico ajuda a prevenir a interferência do silicato na determinação de fosfato.

Duas séries de fosfato padrão são tratadas com e sem ácido tartárico enquanto uma série de silicato padrão não é tratada com ácido tartárico. As equações lineares obtidas dessas curvas de calibração são as seguintes:

Condições	Equações lineares
Fosfato com e sem ácido tartárico	$y = 6720x_1$
Silicato sem ácido tartárico	$y = 868x_2$

y é a absorvância a 800 nm,

$x_1$  é a concentração do fosfato em  $\text{mol dm}^{-3}$ ,

$x_2$  é a concentração do silicato em  $\text{mol dm}^{-3}$

As absorvâncias a 800 nm das frações alcalinas do extrato de solo depois do tratamento com e sem ácido tartárico são 0,267 e 0,510, respectivamente.

**5-C1)** Calcule a concentração de fosfato no extrato alcalino de solo em  $\text{mol dm}^{-3}$  e calcule a correspondente concentração de fósforo em  $\text{mg dm}^{-3}$ .

**Cálculos**

$\therefore$  concentração de  $\text{PO}_4^{3-}$  = \_\_\_\_\_  $\text{mol dm}^{-3}$

$\therefore$  concentração de P = \_\_\_\_\_  $\text{mg dm}^{-3}$

(resposta com dois dígitos depois da vírgula)

5-C2) Calcule a concentração de silicato da amostra de solo na fração alcalina em  $\text{mol dm}^{-3}$  e calcule a concentração corresponde de silício em  $\text{mg dm}^{-3}$ .

**Cálculos**

$\therefore$  concentração de  $\text{SiO}_4^{4-} =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol dm}^{-3}$   
(resposta com dois dígitos depois da vírgula)

$\therefore$  concentração de Si = \_\_\_\_\_  $\text{mg dm}^{-3}$   
(resposta com dois dígitos depois da vírgula)

**Parte D. Pré-concentração de fosfomolibdato de amônio**

100 cm<sup>3</sup> de uma amostra aquosa do composto fosfomolibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) é extraído com 5,0 cm<sup>3</sup> de um solvente orgânico. O coeficiente de partição fase orgânica-água ( $K_{ow}$ ) é definido como a razão entre as concentrações do composto na fase orgânica ( $c_o$ ) e do composto na fase aquosa ( $c_w$ ).  $K_{ow}$  para o fosfomolibdato de amônio é 5,0. A absorptividade molar do fosfomolibdato de amônio na fase orgânica é 5000 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

**5-D)** Se a absorvância na fase orgânica é 0,200, calcule a massa total de fósforo (em mg) na solução da amostra original. O caminho óptico da cubeta é 1,00 cm.

**Cálculos**

∴ massa total de P na solução aquosa original = \_\_\_\_\_ mg

**Problema 6**

6% da nota final

Problema 6 6%	A		B			C		Total
	A1	A2	B1	B2	B3	C1	C2	
Pontuação máxima	3	8	4	3.5	5	2	4	29.5
Pontuação obtida								

**Problema 6: Ferro**

O ferro (Fe) é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e tem sido usado por mais de 5000 anos.

**Parte A**

O ferro puro é facilmente oxidado, o que limita a sua utilização. O elemento **X** é um dos elementos que forma liga metálica com o ferro, sendo adicionado para melhorar sua resistência à oxidação.

**6-A1)** Abaixo, estão algumas informações sobre o elemento X:

- (1) Na primeira ionização, um elétron com números quânticos  $n_1 = 4 - l_1$  é removido.
- (2) Na segunda ionização, um elétron com números quânticos  $n_2 = 5 - l_2$  é removido.
- (3) A massa atômica de X é menor que a do Fe.

Qual é o elemento **X**?

**(Responda escrevendo o símbolo adequado de acordo com a tabela periódica.)**

**6-A2)** Tanto Fe quanto **X** cristalizam em uma estrutura cúbica de corpo centrado. Aproximando os átomos de Fe como sendo esferas rígidas, o volume ocupado pelos átomos de Fe dentro da célula unitária é de  $1,59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ . O volume da célula unitária de **X** é  $0,0252 \text{ nm}^3$ . Uma solução sólida substitucional, geralmente, ocorre quando

$$\Delta R = \left( \frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}} \right) \times 100$$

é menor ou igual a 15, onde  $R_X$  e  $R_{Fe}$  são os raios atômicos de **X** e Fe, respectivamente. **X** e Fe podem formar uma solução sólida substitucional? Mostre seus cálculos. **Nenhuma pontuação será dada sem os cálculos apresentados.** O volume de esfera é  $(4/3)\pi r^3$ .

**Responda** (Marque ✓ na caixa apropriada.)

Sim ( $\Delta R \leq 15$ )       Não ( $\Delta R > 15$ )

**Cálculos:**

$R_{Fe} = \dots\dots\dots \text{nm}$

$R_X = \dots\dots\dots \text{nm}$

$\Delta R = \dots\dots\dots$

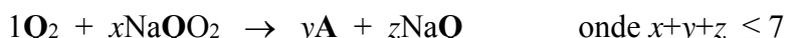
**Parte B**

O ferro na água natural está na forma de  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , que está ionizado em  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Para remover o ferro da água,  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  é oxidado para um composto insolúvel  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , que pode ser filtrado.

**6-B1)**  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser oxidado por  $\text{KMnO}_4$  numa solução básica para produzir  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{MnO}_2$  como precipitados. Escreva a equação iônica líquida balanceada para esta reação em uma solução básica.

Nessa condição, os íons  $\text{HCO}_3^-$  são convertidos em  $\text{CO}_3^{2-}$ . Escreva a equação iônica líquida balanceada para esta reação em uma solução básica.

**6-B2)** Um composto molecular **A** que contém mais de 2 átomos e é um potencial agente oxidante pode ser preparado pela reação entre a molécula diatômica de um halogênio ( $\text{Q}_2$ ) e o  $\text{NaQO}_2$ .



Em que  $x$ ,  $y$  e  $z$  são os coeficientes para a equação balanceada. Considerando os compostos binários entre hidrogênio e halogênio,  $\text{HQ}$  tem o menor ponto de ebulição. Identifique **Q** e, sabendo que **A** tem um elétron desemparelhado, desenhe uma estrutura de Lewis para o composto **A** com carga formal zero em todos os átomos.

**(Responda escrevendo o símbolo adequado de acordo com a tabela periódica.)**

**Q** = .....

Estrutura de Lewis do composto **A**

Qual é a geometria molecular do composto **A**? (Marque ✓ na caixa apropriada.)

linear     angular     cíclica     tetraédrica     trigonal planar     outra

**6-B3)** O Composto **D** é um agente oxidante instável que pode ser usado para remover  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  da água natural. Ele é formado pelos elementos **G**, **Z** e hidrogênio e o número de oxidação de **Z** é +1. Nesse composto, o hidrogênio está ligado ao elemento com maior eletronegatividade entre eles. Abaixo estão algumas informações sobre os elementos **G** e **Z**:

- (1) **G** existe em seu estado natural como uma molécula diatômica,  $\text{G}_2$ .
- (2) **Z** tem um próton a menos que o elemento **E**. **E** ocorre como um gás sob condições padrão.  $\text{Z}_2$  é um sólido volátil.
- (3) O composto  $\text{EG}_3$  tem uma geometria piramidal.

Identifique os elementos **G** e **Z** e desenhe uma estrutura molecular do composto **D**.

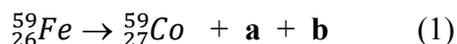
**(Responda escrevendo o símbolo adequado de acordo com a tabela periódica.)**

**G** = .....      **Z** = .....

Estrutura molecular do composto **D**

### Parte C

$^{59}\text{Fe}$  é um isótopo radiofarmacêutico que é usado no estudo do metabolismo do ferro no baço. Este isótopo decai em  $^{59}\text{Co}$  da seguinte maneira:



**6-C1)** O que representam **a** e **b** na equação (1)? (Marque ✓ nas caixas apropriadas.)

próton	nêutron	beta	pósitron	alfa	gama

**6-C2)** Considerando a equação (1), se o isótopo  $^{59}\text{Fe}$  for deixado por 178 dias, que é  $n$  vezes a sua meia-vida ( $t_{1/2}$ ), a razão molar entre  $^{59}\text{Co}$  e  $^{59}\text{Fe}$  torna-se 15 : 1. Se  $n$  é um número inteiro, qual é a meia-vida do  $^{59}\text{Fe}$  em dias? Mostre seus cálculos.

**Cálculos:**

Meia-vida do  $^{59}\text{Fe}$  = .....dias (1 casa decimal)

**Problema 7**

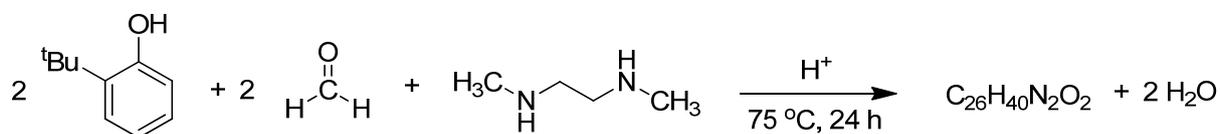
6% da nota final

Problema 7 6%	A					Total
	A1	A2	A3	A4	A5	
Pontuação máxima	4.5	1.5	6	6	2	20
Pontuação obtida						

**Problema 7: Puzzles de estruturas químicas**

Complexos de titânio têm sido investigados quanto à atividade antitumoral. Muitos fatores, incluindo isomerismo e tamanho demonstram afetar a potência desses complexos. Esta questão trata da síntese e caracterização de complexos de titânio.

7-A1) Uma reação entre 2 equivalentes de 2-*tert*-butilfenol, 2 equivalentes de formaldeído, e *N,N'*-dimetiletileno-1,2-diamina sob condições ácidas a 75 °C, fornece três produtos majoritários com a mesma fórmula química, C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como mostrado na equação abaixo. Desenhe a estrutura de cada produto.

**Produto 1:****Produto 2:**

**Produto 3:**

**7-A2)** Se, em lugar de 2-*terc*-butilfenol, usa-se 2,4-di-*terc*-butilfenol como substrato, com a mesma estequiometria que em **7-A1**), somente um produto **X** é obtido. Desenhe a estrutura de **X**.



A reação entre **X**, obtido em 7-A2), e  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  [ $^i\text{Pr}$  = isopropil] em dietil éter, sob atmosfera inerte, resulta em um complexo de Ti hexacoordenado, **Y**, como um sólido amarelo cristalino à temperatura ambiente, além de isopropanol,



Os espectros de UV-Vis de **X**,  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , e **Y** revelam que somente o produto **Y** absorve em  $\lambda = 370$  nm. Variando os volumes de **X** e  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , cada um com a concentração de  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ , e usando benzeno como solvente, os dados de absorvância em  $\lambda = 370$  nm são apresentados abaixo:

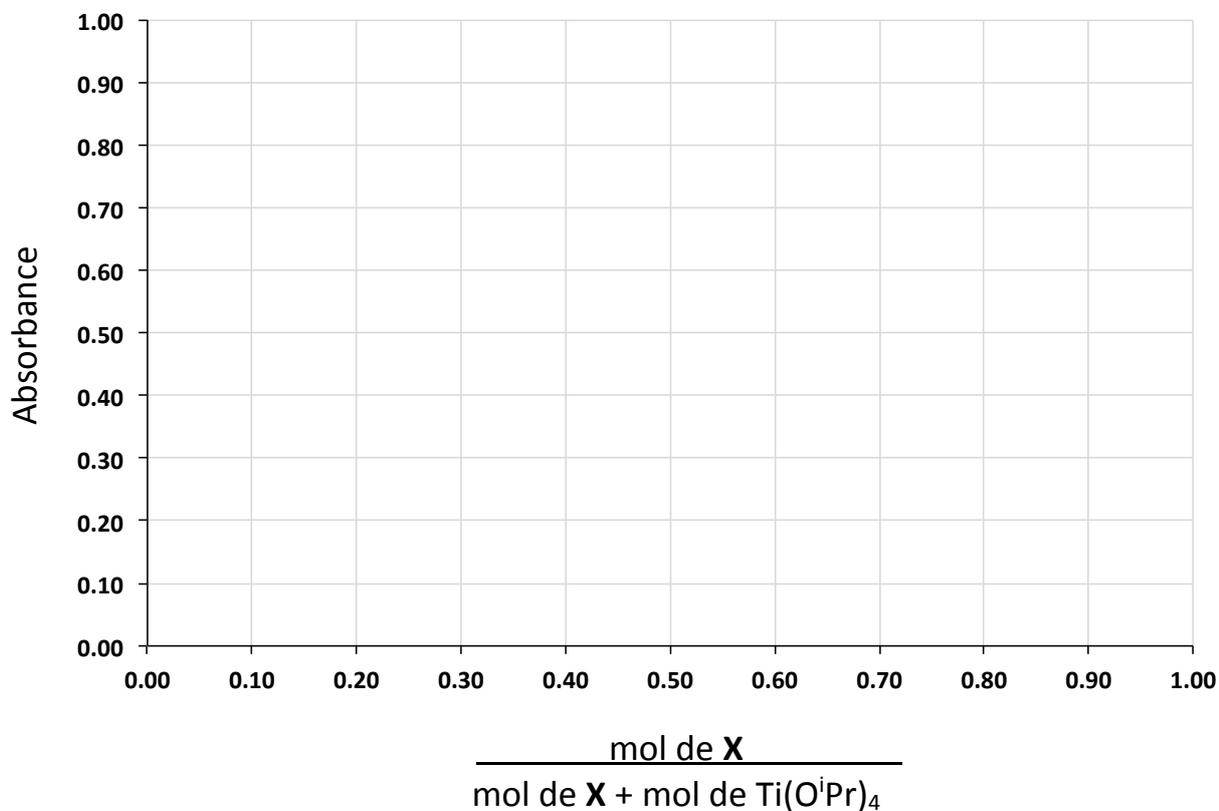
Volume de X (cm <sup>3</sup> )	Volume de Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> (cm <sup>3</sup> )	Volume de benzeno (cm <sup>3</sup> )	Absorvância
0	1,20	1,80	0,05
0,20	1,00	1,80	0,25
0,30	0,90	1,80	0,38
0,50	0,70	1,80	0,59
0,78	0,42	1,80	0,48
0,90	0,30	1,80	0,38
1,10	0,10	1,80	0,17
1,20	0	1,80	0,02

7-A3) Preencha os valores apropriados na tabela abaixo.

$\frac{\text{mol de X}}{\text{mol de X} + \text{mol de Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4}$	Absorvância
	0,05
	0,25
	0,38
	0,59
	0,48
	0,38
	0,17
	0,02

(2 dígitos após a vírgula)

Faça um gráfico mostrando a relação entre  $\frac{\text{mol de X}}{\text{mol de X} + \text{mol de Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$  e absorbância, no espaço quadriculado abaixo.



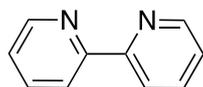
O valor de  $\frac{\text{mol de X}}{\text{mol de X} + \text{mol de Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$  que maximiza a quantidade de produto **Y** obtido, representa a estequiometria de **X** na fórmula química de **Y**. Baseado no gráfico acima, qual é a razão molar entre Ti:**X** no complexo **Y**?

A razão molar entre Ti:**X** no complexo **Y** é .....

**7-A4)** O complexo de Ti, **Y**, é hexacoordenado. O espectro de IR de **Y** não mostra uma absorção larga na faixa de 3200–3600  $\text{cm}^{-1}$ . **Y** existe como três diastereoisômeros. Ignorando a estereoquímica nos átomos de N, desenhe claramente as estruturas de todos os três diastereoisômeros.

Note que você não precisa desenhar a estrutura completa do ligante. Identifique somente os átomos doadores envolvidos na coordenação com o titânio e a cadeia entre os átomos doadores pode ser desenhada como mostrado abaixo:

Por exemplo:



(2,2'-bipyridine)

pode ser desenhado como:

\*\*Se você não obteve a estrutura de **X** em 7-A2), use o símbolo abaixo para representar o ligante **X** (**A** e **Z** são átomos doadores):



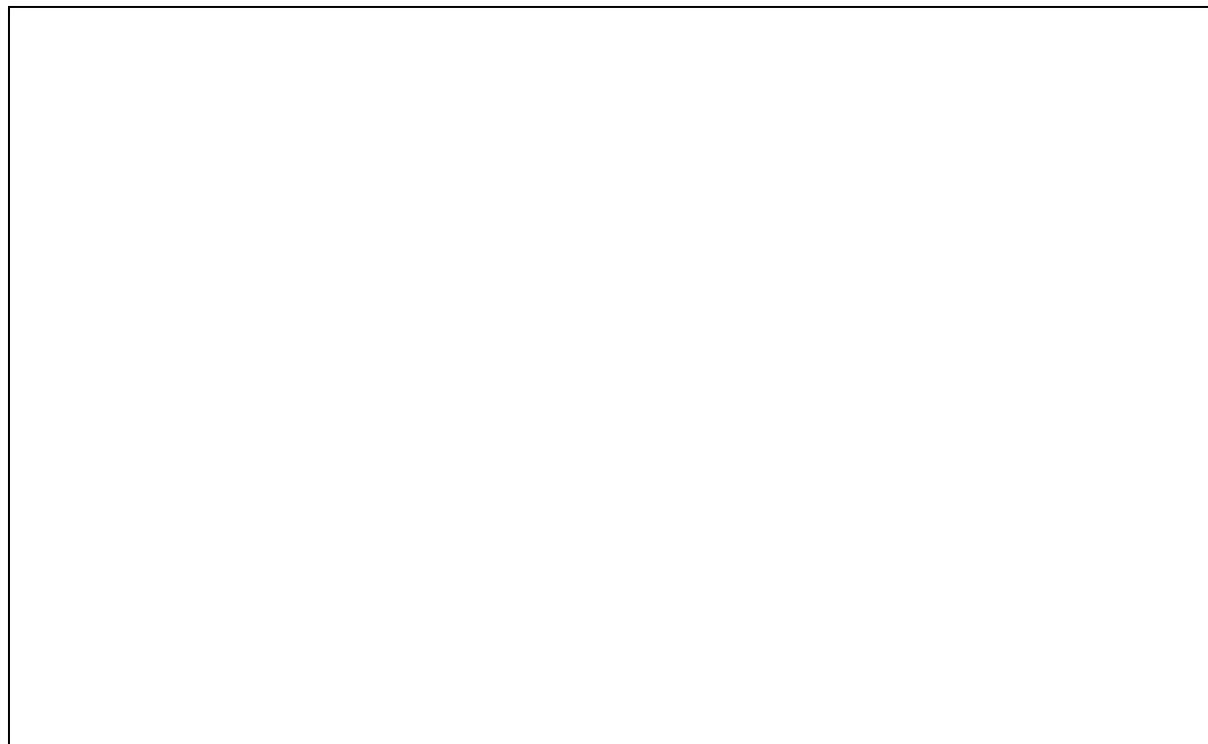
**Diastereoisômero 1:**

**Diastereoisômero 2:**

**Diastereoisômero 3:**

**7-A5)** Sob certas condições a reação mostrada na **equação 1** fornece somente um diastereoisômero de **Y**. Uma vez que as estruturas de **Y** são "fixadas" (sem movimento intramolecular), o espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **Y** em  $\text{CDCl}_3$  mostra quatro singletos em  $\delta$  1,25, 1,30, 1,66, e 1,70 correspondentes aos grupos *terc*-butilas. Desenhe a estrutura do único diastereoisômero possível de **Y**.

(Você não precisa desenhar a estrutura completa do ligante. Identifique somente os átomos doadores envolvidos na coordenação e a cadeia entre esses átomos pode ser desenhada como mostrado em **7-A4**))



**Problema 8**

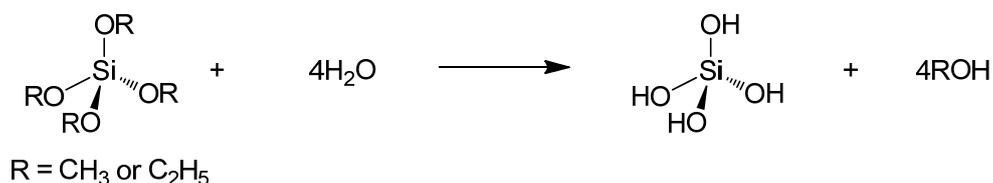
5% da nota final

Problema 8 5%	A					Total
	A1	A2	A3	A4	A5	
Pontuação máxima	6	5.5	3	4	1.5	20
Pontuação obtida						

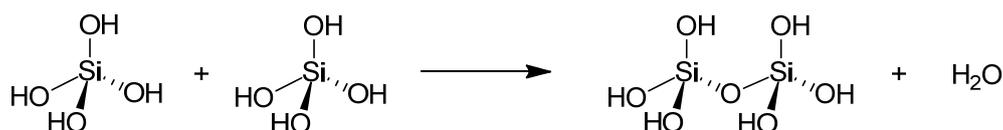
**Problema 8: Superfície da sílica**

A sílica existe em várias formas, como amorfa e cristalina. A sílica pode ser sintetizada através do processo sol-gel utilizando-se alcóxidos de silício como tetrametoxisilano (TMOS) e tetraetoxissilano (TEOS) como detalhado abaixo:

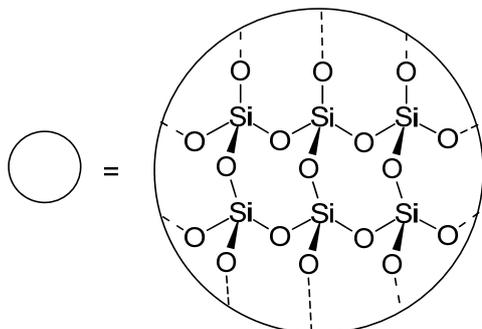
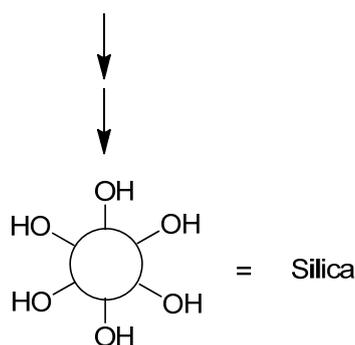
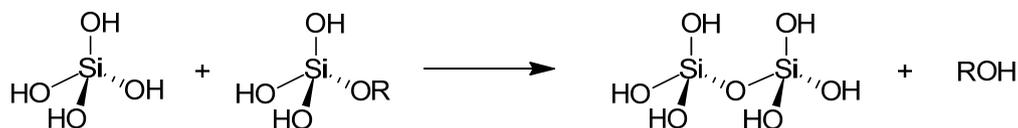
a. Hidrólise



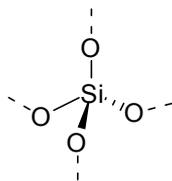
b. Condensação com eliminação de água



c. Condensação com eliminação de álcool

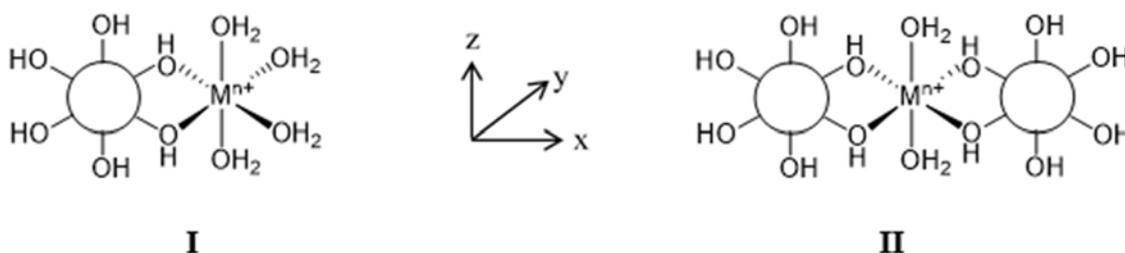


No interior da sílica, todos os átomos de silício estão tetraedricamente ligados a quatro átomos de oxigênio que formam uma rede sólida tridimensional. A “vizinhança química” do silício encontrado no interior da sílica é apresentada abaixo:



**8-A1)** Três tipos de “vizinhanças químicas” para os átomos de silício (semelhante ao exemplo acima) são comumente observadas na **superfície** da sílica. As estruturas desses três tipos de “vizinhanças químicas” para o silício devem ser **desenhadas** nas caixas fornecidas.

A sílica pode ser usada como um adsorvente eficaz de íons metálicos em água. A estrutura proposta para o complexo metal-sílica é a seguinte:



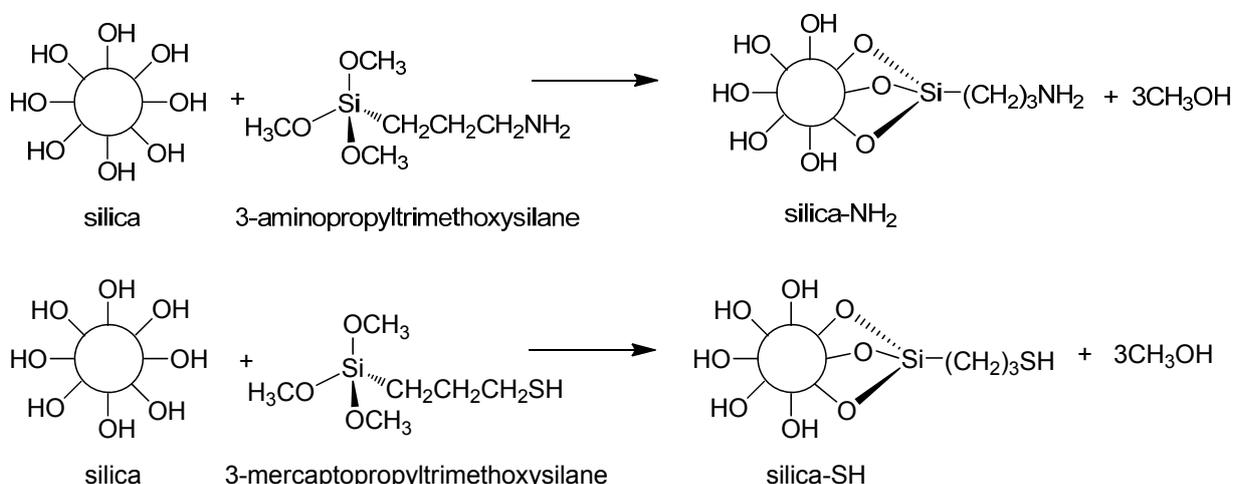
**8-A2)** Depois que o  $\text{Cu}^{2+}$  é adsorvido, a cor da sílica muda de branco para azul pálida. O espectro visível mostra uma banda larga de absorção (com um ombro) em  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ . Sabendo que o  $\text{Cu}^{2+}$  pode se ligar à sílica e adotar uma estrutura semelhante a **II**, desenhe o diagrama do desdobramento dos orbitais  $d$  do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , identificando todos os orbitais  $d$  no complexo, e **especifique** a(s) transição(ões) eletrônica(s) correspondente(s) para a absorção que ocorre no visível.

Diagrama de desdobramento:

A(s) correspondente(s) transição(ões) eletrônica(s) (indique o orbital  $d$  de menor energia e o orbital  $d$  de maior energia):

**8-A3)** Se os íons da primeira série dos metais de transição formam complexos com a sílica análogos ao de  $\text{Cu}^{2+}$ , qual(is) desse(s) íon(s) metálico(s) apresenta(m) transição(ões) eletrônica(s) análoga(s) ao do  $\text{Cu}^{2+}$ ? O(s) íon(s) metálico(s) deve(m) estar no estado de oxidação +2 ou +3. Por favor, considere que os grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) e a água são ligantes de campo fraco.

Contudo, a sílica se liga aleatoriamente a vários tipos de íons metálicos. Para aumentar a seletividade, modificações na superfície da sílica são realizadas através de enxertos com várias moléculas orgânicas como o 3-aminopropiltrimetoxissilano (3-aminopropyltrimethoxysilane) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (3-mercaptopropyltrimethoxysilane).



**8-A4)** Se  $\text{Hg}^{2+}$  está ligado apenas ao enxofre nos sítios da sílica-SH, formando um complexo **simétrico** de  $[\text{Hg}(\text{sílica-SH})_2]^{2+}$ , desenhe a estrutura do  $[\text{Hg}(\text{sílica-SH})_2]^{2+}$ , especificando a direção das ligações nos eixos, e desenhe o correspondente desdobramento dos orbitais  $d$ . (Você pode usar R-SH em vez de desenhar toda a estrutura da sílica-SH.)

A estrutura:



Diagrama de desdobramento dos orbitais  $d$ :



**8-A5)** Marque verdadeiro ou falso para as seguintes afirmações:

a) A transição  $d-d$  é encontrada em  $[(\text{Hg}(\text{silica-SH})_x)]^{2+}$ .

Verdadeiro       Falso

b) Espera-se que o  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$ , com geometria semelhante, tenha uma cor similar a de outros aminocomplexos de cobre(II).

Verdadeiro       Falso

c) No espectro de absorção no visível, o  $\lambda_{\text{max}}$  de  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$  é maior que o de  $[(\text{Cu}(\text{silica-OH})_x)]^{2+}$ .

Verdadeiro       Falso

**Problema 9**

6% da nota final

Problema 9 6%	A			Total
	A1	A2	A3	
Pontuação máxima	6	6	11	23
Pontuação obtida				

**Problema 9: Rumo ao desconhecido**

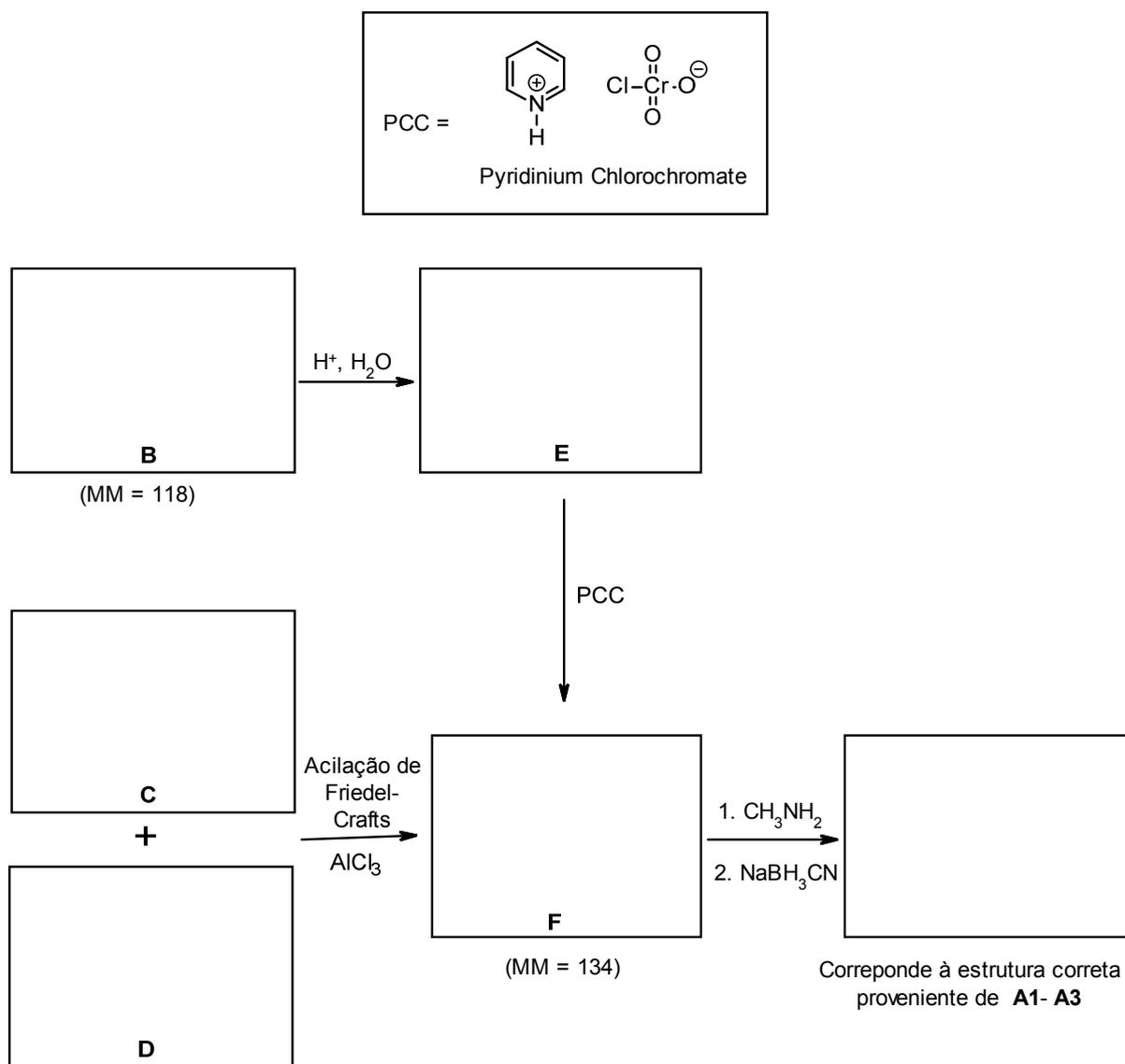
**9-A1)** O composto orgânico **A** é **quiral** e contém somente três elementos, apresentando peso molecular (arredondado) igual a 149.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o composto **A** exibe, dentre vários outros picos, três tipos de hidrogênios aromáticos, e seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  exibe 8 (oito) sinais, dos quais, 4 (quatro) se encontram na faixa entre 120-140 ppm.

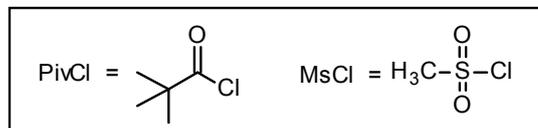
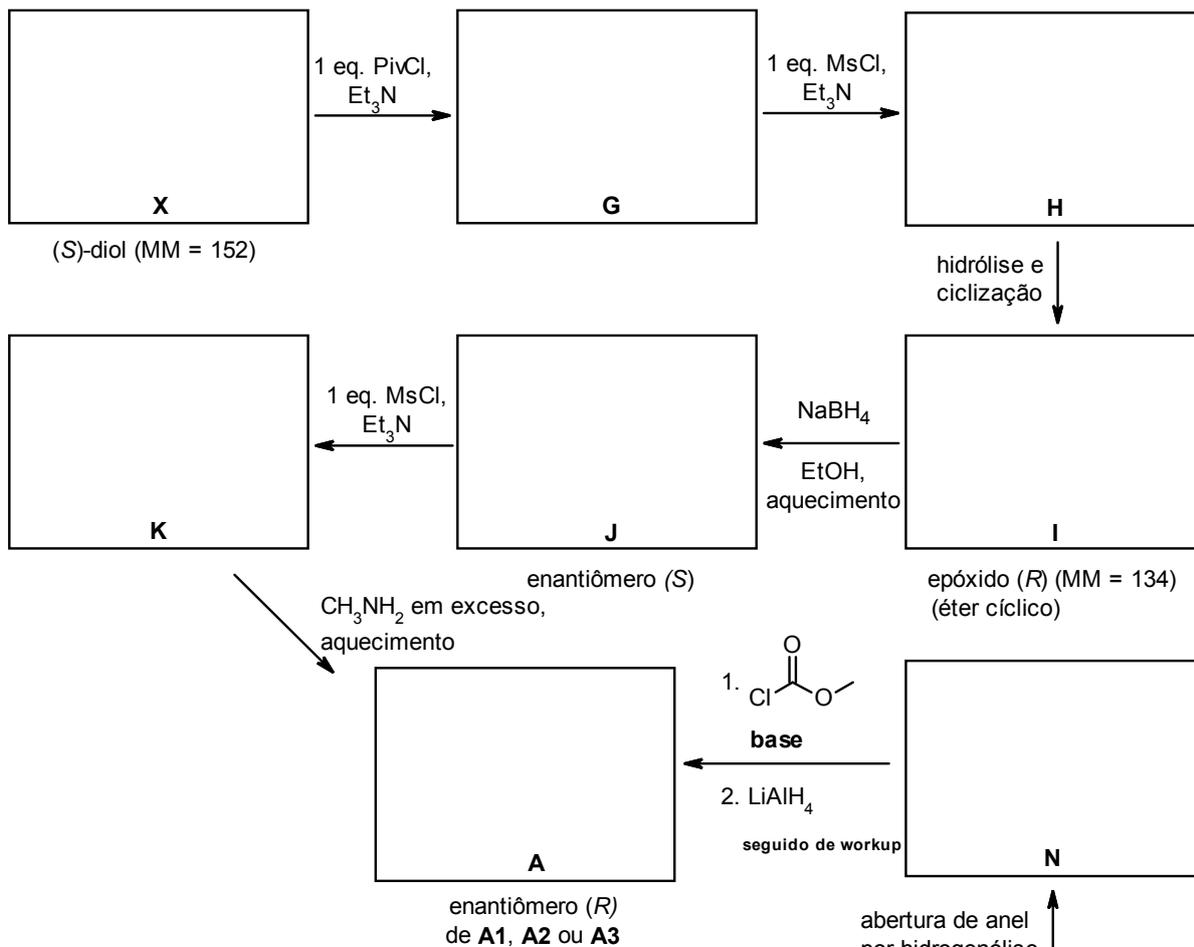
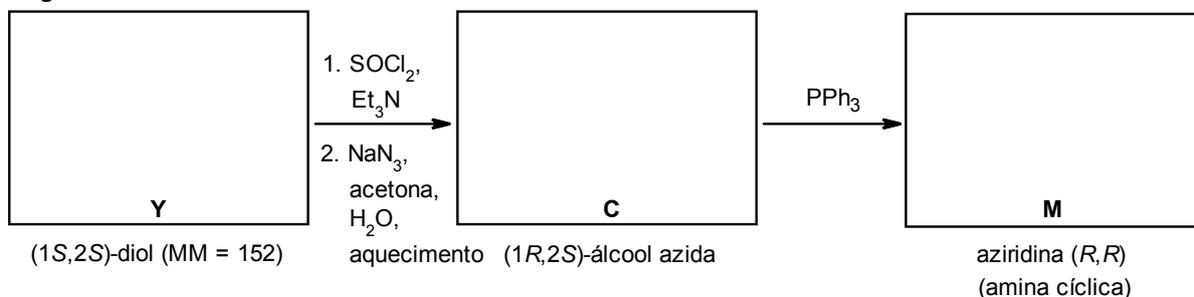
O composto **A** pode ser preparado reagindo um composto carbonilado com metilamina, seguido de  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ . Escreva todas as possíveis fórmulas estruturais para o composto **A**. Não é necessário evidenciar sua estereoquímica e estereoisômeros **não devem** ser incluídos em sua resposta.

<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>
-----------	-----------	-----------

9-A2) Um dos isômeros de posição do composto **A** (estrutura **A1**, **A2** ou **A3**) pode ser sintetizado a partir do composto **B** ou a partir de **C** e **D**, como mostrado no esquema abaixo. Escreva a fórmula estrutural para os compostos **B-F** e para o isômero de posição do composto **A**.



**9-A3)** O composto **A** é o isômero *R* de uma das estruturas **A1-A3**. Ele pode ser preparado a partir dos dióis vicinais **X** e **Y** como mostrado no esquema abaixo. Ambos os dióis são isômeros estruturais e cada estrutura contém um carbono a menos que o composto **A**. Escreva a fórmula estrutural dos compostos **G-N**, **X**, **Y** e para o isômero *R* do composto **A**. Você deve evidenciar a estereoquímica de todos os compostos.

**Primeira síntese:****Segunda síntese:**

**Problema 10**

7% da nota final

Problema 10 7%	A	B		Total
	A1	B1	B2	
Pontuação máxima	20.5	4	5.5	30
Pontuação obtida				

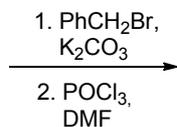
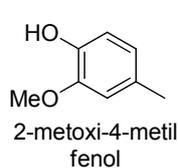
**Problema 10: Síntese total de alcaloides**

Alcaloides são uma classe de produtos naturais contendo átomos de nitrogênio. Sua complexidade estrutural e potente atividade biológica têm despertado bastante atenção. Dois exemplos representativos de alcaloides — *sauristolactam* e *pancratistatin* — são ilustrados nas questões abaixo.

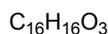
**Parte A**

*Sauristolactam* apresenta excelente atividade citotóxica frente a várias linhagens de células cancerígenas. Ela pode ser sintetizada a partir da rota sintética abaixo. (Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram obtidos em  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

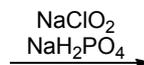
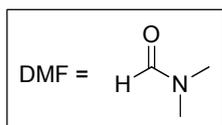
**10-A1)** Desenhe as estruturas **A-G** apresentadas na sequência abaixo. Informe suas respostas nos campos em branco a seguir.



**A**

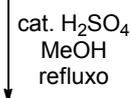


O produto possui dois anéis aromáticos:  
um anel monossustituído e  
um anel tetrassustituído com dois singletos  
no RMN <sup>1</sup>H



**B**

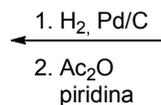
Forte absorção IR na região de  
1725-1700 cm<sup>-1</sup> e uma banda larga  
de absorção IR  
de 3300 a 2500 cm<sup>-1</sup>



**E**



**D**



**C**

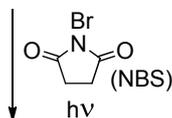
Sinais de RMN<sup>1</sup>H de toda a molécula:

7,59 (s, 1H), 3,88 (s, 3H),  
3,87 (s, 3H), 2,68 (s, 3H),  
2,35 (s, 3H)

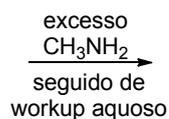
Sinais de RMN<sup>1</sup>H na região de 0-6 ppm,  
além daqueles da região dos aromáticos:

3,87 (s, 3H), 3,84 (s, 3H),  
2,63 (s, 3H), 2,31 (s, 3H)

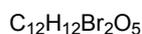
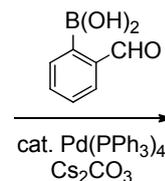
Forte absorção IR na região  
de 1750 - 1735 cm<sup>-1</sup>



**F**



**G**



Sinais de RMN<sup>1</sup>H de toda a molécula:

7,74 (s, 1H), 5,19 (s, 2H),  
3,93 (s, 3H), 3,91 (s, 3H),  
2,36 (s, 3H)



Sinais de RMN<sup>1</sup>H de toda a molécula:

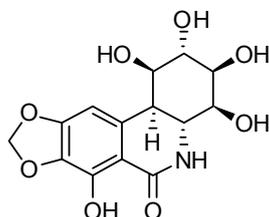
7,40 (s, 1H), 4,22 (s, 2H),  
3,98 (s, 3H), 3,19 (s, 3H)  
e um próton deslocado por D<sub>2</sub>O

## Estruturas A-G.

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>
	<b>G</b>

**Parte B**

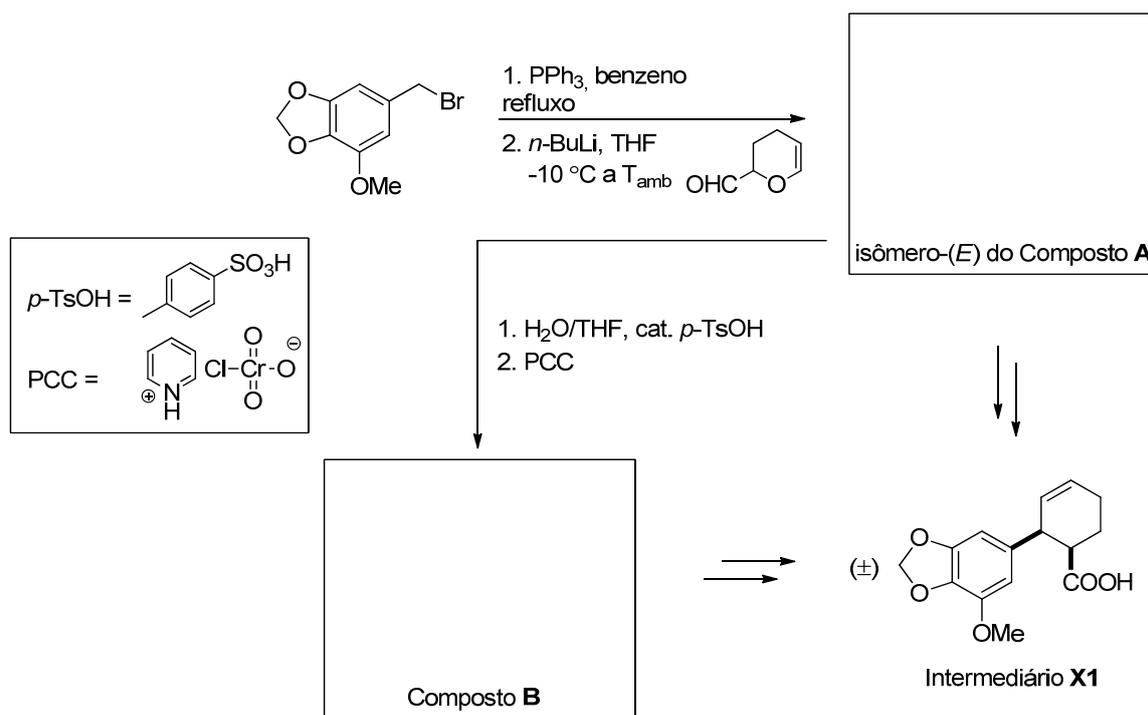
*Pancreatistatin*, isolada de uma planta nativa do Havaí chamada “*spider lily*”, exibe uma potente atividade inibitória sobre o crescimento de células cancerígenas, tanto *in vitro* como *in vivo*, além de uma excelente atividade antiviral.



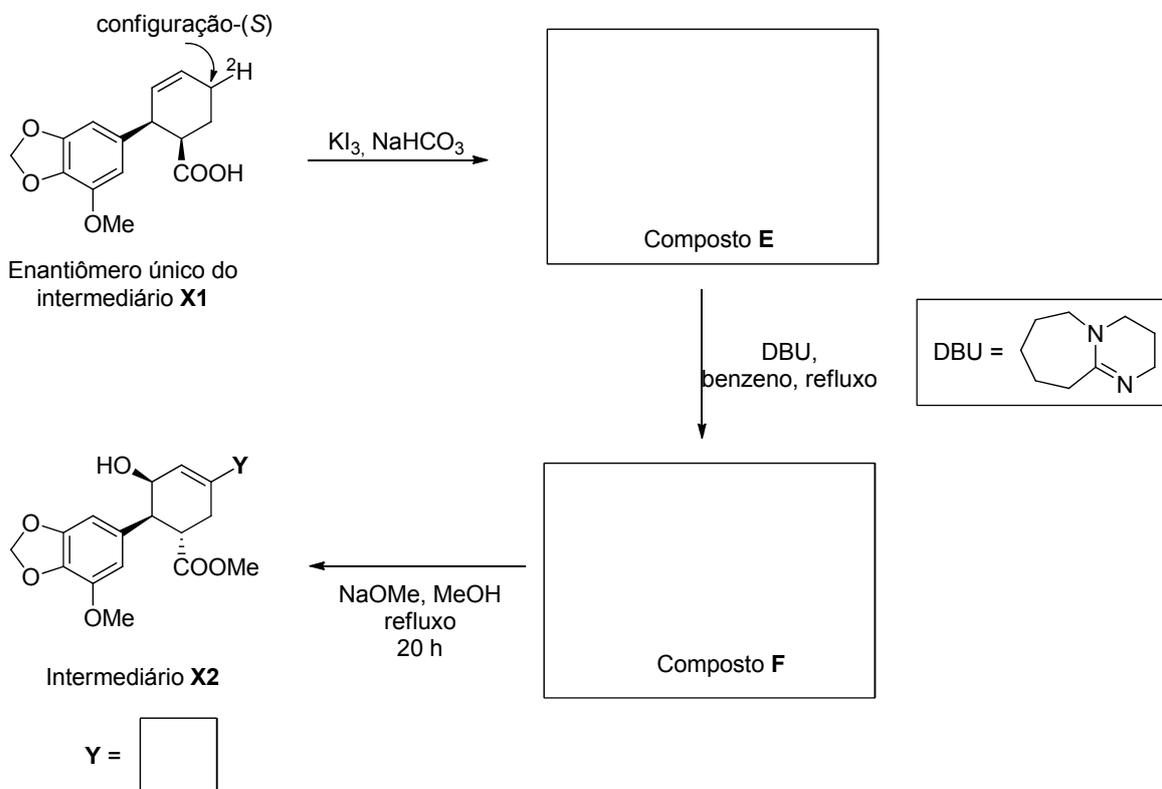
Pancreatistatin

*Pancreatistatin* pode ser sintetizada com sucesso via intermediários **X1** e **X2**. A síntese destes intermediários é mostrada nos esquemas a seguir.

**10-B1)** Desenhe as estruturas de **A** e **B**.



**10-B2)** O intermediário **X1** (um enantiômero único com estereoquímica evidenciada em sua estrutura) está marcado com deutério com configuração conforme indicado em sua estrutura. Proponha uma estrutura 3D com conformação cadeira para o composto **E**, e a estrutura do composto **F**, evidenciando sua estereoquímica. O átomo **Y** trata-se do hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) ou deutério ( $^2\text{H}$ )?



## Problema 11

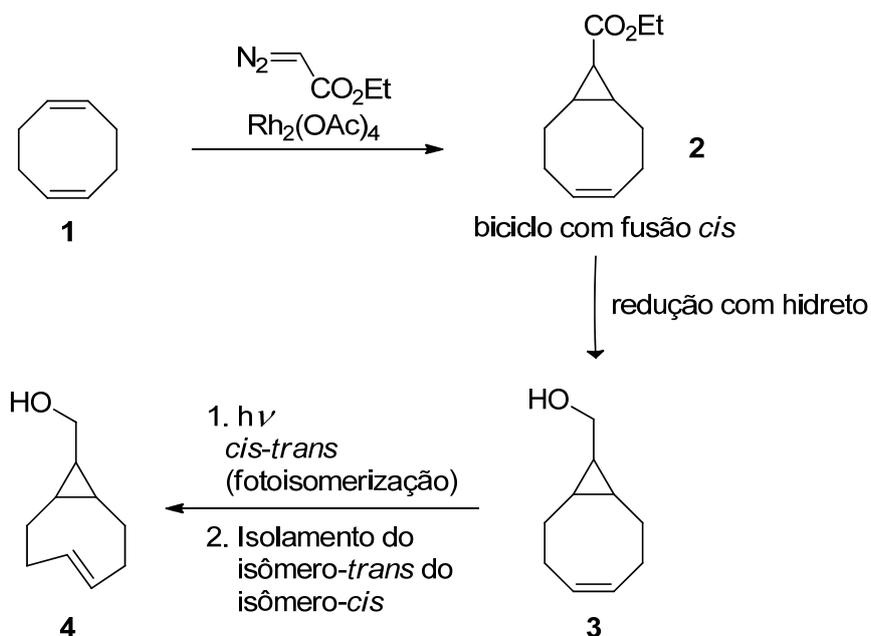
2% da nota final

Problema 11 2%	A		Total
	A1	A2	
Pontuação máxima	10	2	12
Pontuação obtida			

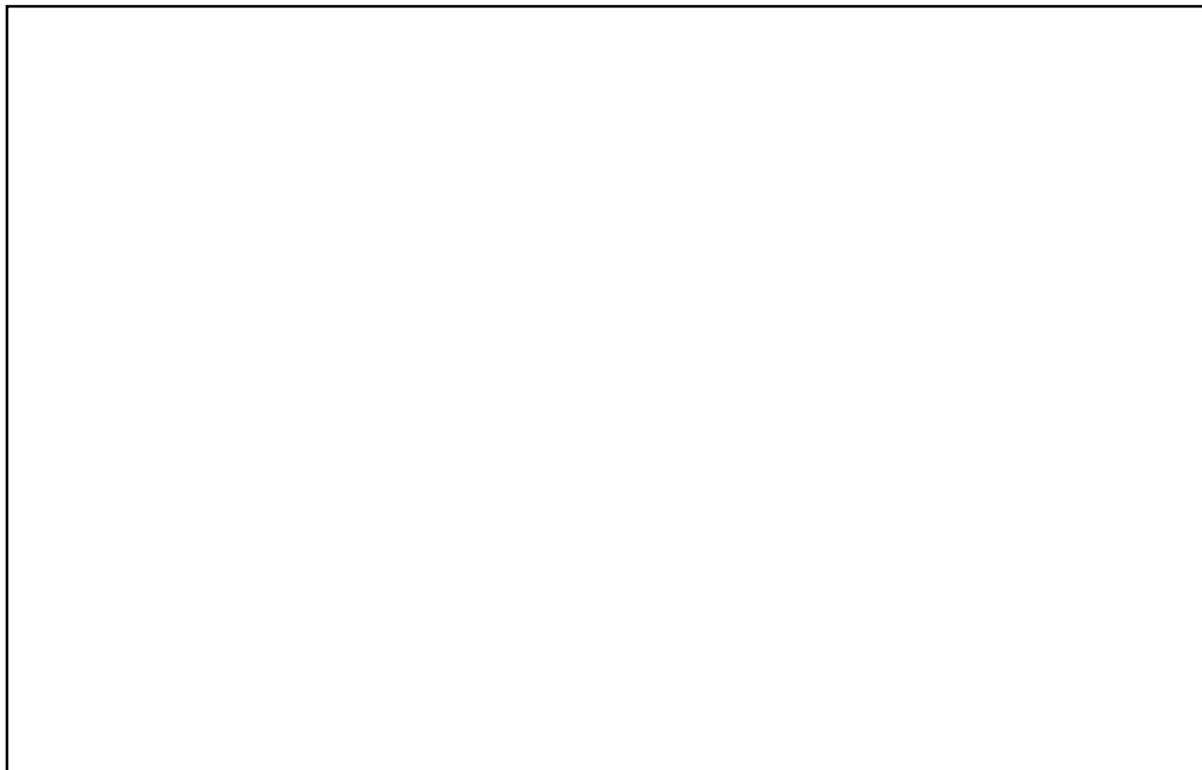
### Problema 11: Torção (*Twist*) & Quiralidade

*trans*-Cicloocteno apresenta um plano quiral e uma alta barreira energética para racemização. A ligação dupla do *trans*-cicloocteno encontra-se torcida (*twisted*), e como resultado, a molécula apresenta uma reatividade incomum em reações de cicloadição.

Em 2011, Fox e colaboradores desenvolveram uma síntese fotoquímica para vários derivados do *trans*-cicloocteno. O processo não apresenta controle estereoquímico e a rota sintética é apresentada abaixo.



**11-A1)** Desenhe todos os estereoisômeros possíveis para o composto **3** que poderiam ser obtidos a partir da redução do composto **2**. Não é necessário indicar a configuração *R/S*.



**11-A2)** Se um dos estereoisômeros do composto **3** for convertido no composto **4**, quantos estereoisômeros do composto **4** serão obtidos?

Número de estereoisômeros possíveis para o composto **4** =

Se existir mais de um estereoisômero, é possível separar os estereoisômeros obtidos do composto **4** a partir de cromatografia aquiral?

Sim

Não